

二酸化チタン (TiO_2) は、紫外光で働く光触媒として広く利用されている。 TiO_2 表面上で起こる触媒反応を制御し、触媒活性の向上や、新たな機能の付与・表面特性の制御のためには、選択的エッチングなどの表面構造の改質や機能性分子による分子修飾が必要不可欠である。 TiO_2 表面への修飾分子として最も研究されているのは、末端にカルボキシ基を有する有機分子である。修飾分子の幅を広げるためには、カルボキシ基末端分子以外も必要不可欠であり、その一つが含窒素分子である。しかしながら、含窒素分子について溶液浸漬法でその修飾挙動を調べた例はほとんどない。真空蒸着法と溶液浸漬法による分子修飾では修飾量や配向に違いが見られることから、安価かつ簡便な方法である大気中での溶液浸漬法による含窒素分子の挙動や TiO_2 表面へ及ぼす影響を調べることは、基礎・応用両面において重要である。

本論文は6章から成り、第1章では「序論」として本研究の背景である TiO_2 の光触媒反応について、およびモデル表面として用いられる熱力学的に最も安定で表面の原子配列が規定されたルチル型の $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶表面の表面構造とその表面処理方法について概説し、本研究の目的を述べた。

第2章では「実験の原理」として本研究で利用した3つの測定法、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM)、X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) および接触角測定 (Contact Angle Measurement; CAM) の原理と解析法を記した。

第3章では、真空蒸着法および溶液浸漬法でよく研究されているベンゼンカルボン酸 (BA) のカルボキシ基の代わりにアミノ基がついたアニリン (AN) を含窒素有機化合物の代表例として用いて、AN が $\text{TiO}_2(110)$ 表面に及ぼす影響について、「AN による $\text{TiO}_2(110)$ 表面の異方的エッチング」と題して述べた¹⁾。

真空蒸着すると AN は $\text{TiO}_2(110)$ 表面のテラス上に一様に修飾されることがわかっている。XPS および CAM により、溶液浸漬すると AN は $\text{TiO}_2(110)$ 表面に全く修飾されないことがわかった。それにも関わらず、表面形態を示す AFM 像は大きく変化していた (図1)。

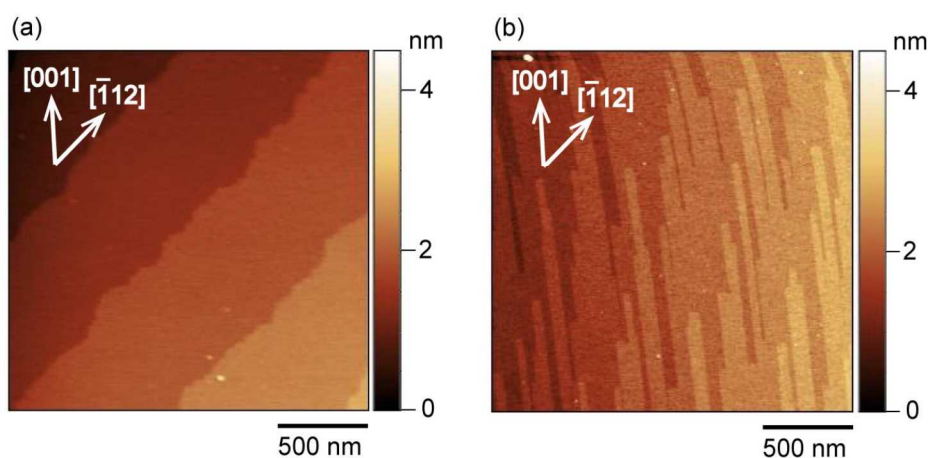


図1 (a) Et(24h)と(b) AN10(24h)の $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ の AFM 像¹⁾。

AN を含まない溶液に浸漬した試料 (Et(24h)) では、キンクの多数存在する $[\bar{1}12]$ 方向のステップが観察されたのに対し、この試料を AN を含む溶液に浸漬すると (AN10(24h))、直線的な $[001]$ 方向のステップが観察された。浸漬後の溶液に Ti が検出されたことから、図 2 のようにキンクサイトの 4 配位の Ti に AN が吸着して形成した TiO_2 -AN 錯体が脱離するエッチングが起こったと結論した。

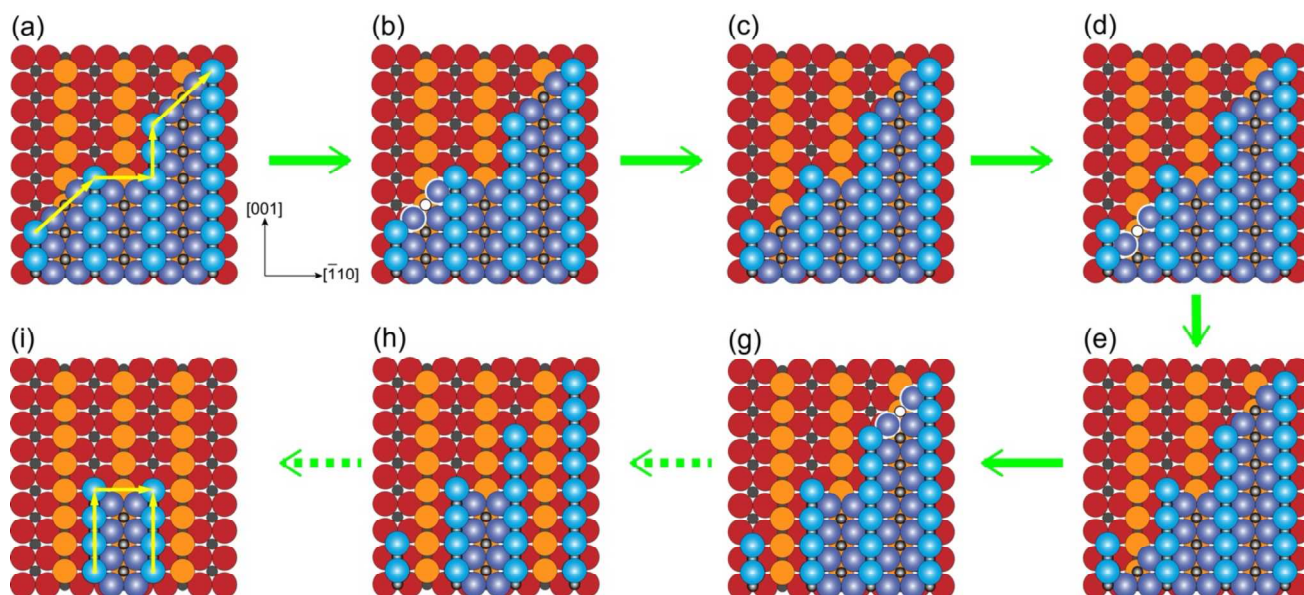


図 2 $\text{TiO}_2(110)$ 表面のジグザグの $[\bar{1}12]$ 方向のステップから原子レベルで直線的な $[001]$ 方向のステップが形成される過程の模式図¹⁾。

第 4 章「含窒素有機分子のエッチング効果の比較」では、新たな含窒素有機化合物として *N*-メチルアニリン (MAN) およびピリジン (PY) を採用して、それらが $\text{TiO}_2(110)$ 表面に及ぼす影響について AN と比較・検討した。エッチングの度合いは、 $\text{AN} > \text{MAN} > \text{PY}$ であり、これは N 周りの立体障害の度合いによるものと結論した。

第 5 章「含窒素有機分子による $\text{TiO}_2(110)$ 表面上への分子修飾」では、カルボキシ基を有する含窒素有機分子であるアミノベンゼンカルボン酸 (ABA) およびメチルアミノベンゼンカルボン酸 (MABA) による分子修飾について、BA と比較・検討した。カルボキシ基を有するこれらの分子は、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上への分子修飾が可能ながわかった。しかしながら、それらの修飾挙動や $\text{TiO}_2(110)$ 表面に及ぼす影響は異なり、アミノ基やメチルアミノ基が $\text{TiO}_2(110)$ に及ぼす影響は、第 3 章および第 4 章で述べた AN と MAN が $\text{TiO}_2(110)$ 表面に及ぼす影響と同様の傾向を示したことから、修飾能は末端カルボキシ基の方が勝るものの末端含窒素官能基のエッチング効果も無視できず、分子修飾と同時にステップ方向の制御もできる可能性を示した。

最後に第 6 章「結論」で本研究を総括した。

参考文献

- 1) M. Takahari, T. Goto, S. Yoshimoto, T. Kondo, *Chem. Lett.*, 52 (2023) 823. doi: 10.1246/cl.230334